



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL



Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

## CARTA PATENTE N.º PI 0410772-1

*Patente de Invenção*

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito : PI 0410772-1

(22) Data do Depósito : 14/05/2004

(43) Data da Publicação do Pedido : 09/12/2004

(51) Classificação Internacional : C08G 73/02; D21H 17/55; D21H 21/20

(30) Prioridade Unionista : 21/05/2003 US 60/472,391; 04/05/2004 US 10/838,636

(54) Título : Processo para produção de composição compreendendo resina de poliamina – epialohidrina que tem nível baixo de espécies produtoras de CPD e boa estabilidade de gelação, bem como produto de papel compreendendo a referida composição.

(73) Titular : Hercules Incorporated, Sociedade Norte-Americana. Endereço: Hercules Plaza, 1313 North Market Street Wilmington DE 19894-0001, Estados Unidos (US).

(72) Inventor : Richard J. Riehle. Endereço: 2 Deer Run Drive, Spring Valley Wilmington DE 19807, Estados Unidos. Cidadania: Norte Americana.

Prazo de Validade : 20 (vinte) anos contados a partir de 14/05/2004, observadas as condições legais.

Expedida em : 25 de Fevereiro de 2014.

Assinado digitalmente por  
Júlio César Castelo Branco Reis Moreira  
Diretor de Patentes



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE COMPOSIÇÃO COMPREENDENDO RESINA DE POLIAMINA-EPIHALOHIDRINA QUE TEM NÍVEL BAIXO DE ESPÉCIES PRODUTORAS DE CPD E BOA ESTABILIDADE DE GELAÇÃO, BEM COMO PRODUTO DE PAPEL COMPREENDENDO A REFERIDA COMPOSIÇÃO**".

#### CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a resinas e composições aquosas contendo resinas e processos de formação de composições de resina, especialmente para a indústria de papel, incluindo agentes de resistência. A presente invenção refere-se também a resinas, bem como processos para sua produção, onde as resinas, e composições e produtos, tal como produtos de papel, contendo as resinas, têm resíduos reduzidos, tal como epihalohidrinas e produtos de hidrólise de epihalohidrina. Ainda, a presente invenção refere-se a resinas, e composições e produtos, tal como produtos de papel, que mantêm baixos níveis de resíduos, tal como epihalohidrinas e produtos de hidrólise de epihalohidrina, quando armazenados. Ainda, cada aspecto da presente invenção refere-se a composições tendo a resina em vários teores sólidos, especialmente altos teores sólidos.

#### ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Resinas de resistência à umidade são muitas vezes adicionadas a papel e papelão no momento da fabricação. Na ausência de resinas de resistência à umidade, o papel normalmente retém 3% a 5% de sua resistência após ter sido umedecido com água. No entanto, o papel feito com resina de resistência à umidade geralmente retém pelo menos 10-50% de sua resistência quando umedecido. A resistência à umidade é útil em uma ampla variedade de aplicações de papel, alguns exemplos dos quais são toalhas de papel, caixas de leite e suco, bolsas de papel e papelão linear para recipientes ondulados.

A resistência a seco é também uma propriedade de papel crítica, particularmente à luz da recente tendência dos fabricantes de papel em usar polpas de madeira de alto rendimento em papel a fim de atingir custos menores. Essas polpas de madeira de alto rendimento geralmente dão papel com resistência significativamente reduzida quando comparado com papel feito de polpas altamente refinadas.

Resinas de resistência à umidade também provêm resistência a seco maior a papel.

Resinas similares àsquelas usadas para dar resistência a papel são muitas vezes usadas como adesivos de enrugamento. Na fabricação de alguns produtos de papel tal como lenço facial, papel higiênico ou toalhas de papel, a trama do papel é convencionalmente submetida a um processo de enrugamento a fim de dar suas características texturais desejáveis, tal como maciez e volume. O processo de enrugamento tipicamente envolve adesão da trama, uma trama de celulose no caso de papel, a um cilindro de enrugamento, tal como o aparelho conhecido como o secador Yankee, e então desalojamento da trama aderida com um bisturi. O impacto da trama contra o bisturi rompe algumas das ligações fibra-a-fibra dentro da trama e faz com que a trama enrugue ou franza.

Resinas de poliamina-epihalohidrina, tal como resinas de poliaminopoliamida-epihalohidrina muitas vezes contêm quantidades grandes de produtos de hidrólise de epihalohidrina. Por exemplo, resinas de poliaminopoliamida-epiclorohidrina comerciais tipicamente contêm 0,5-10% em peso (base seca) dos subprodutos de epiclorohidrina (epi), 1,3-dicloropropanol (1,3-DCP), 2,3-dicloropropanol (2,3-DCP) e 3-cloropropanodiol (CPD). Subprodutos de epi são também conhecidos como resíduos de epi. A produção de tais resinas com níveis reduzidos de subprodutos de epi tem sido o objeto de muitas investigações. Pressões ambientais para produzir resinas com níveis menores de espécies de halogênio orgânico adsorvível (AOX) têm aumentado. "AOX" refere-se ao teor de halogênio orgânico adsorvível da resina, que pode ser determinado através da adsorção em carbono. AOX inclui epiclorohidrina (epi) e subprodutos de epi (1,3-dicloropropanol, 2,3-dicloropropanol e 3-cloropropanodiol) bem como halogênio orgânico ligado à estrutura principal do polímero.

Vários modos de redução das quantidades de produtos de hidrólise de epihalohidrina foram desenvolvidos. A redução na quantidade de epihalohidrina usada na etapa de síntese é uma alternativa. O controle do processo de fabricação é uma outra opção que dá composições de concentra-

ção reduzida de produtos de hidrólise. O tratamento com amina não-polimérica durante o processo de fabricação para dar composições de concentração reduzida de produtos de hidrólise é conhecido. É também sabido que resíduos de clorohidrina podem ser removidos através da adição de ambas bases inorgânicas e aminas. As etapas de remoção de clorohidrina são iniciadas após aumento de viscosidade ter acontecido.

Tratamentos pós-síntese são também conhecidos. É também sabido que a epihalohidrina e os hidrolisados de epihalohidrina podem ser reagidos com bases para formar íon de cloreto e álcoois polihídricos. As bases podem ser usadas durante a etapa sintética para reduzir os teores de organocloro da composição de resistência à umidade para níveis moderados (por exemplo, para níveis moderados de a partir de cerca de 0,11 a cerca de 0,16%) com base no peso da composição. A Patente U.S. no. 5.019.606 ensina a reação de composições de resistência à umidade com uma base orgânica ou inorgânica.

A Patente U.S. Nº 5.256.727 ensina que a reação da epihalohidrina e seus produtos de hidrólise com sais de fosfato dibásico ou alcanolaminas em proporções equimolares converte os compostos orgânicos clorados em espécies não-cloradas. Para fazer isso, é necessário conduzir uma segunda etapa de reação por pelo menos 3 horas, que significativamente adiciona custos e gera quantidades de materiais orgânicos e inorgânicos indesejados na composição de resistência à umidade. Nas composições contendo grandes quantidades de epihalohidrina e produtos de hidrólise de epihalohidrina (por exemplo, cerca de 1-6% em peso da composição), a quantidade de material orgânico formada está da mesma maneira presente em quantidades indesejavelmente grandes.

Ainda, a Patente U.S. Nº 5.972.691 descreve o tratamento de composições de resistência à umidade com uma base inorgânica após a etapa de síntese (isto é, após a reação de polimerização para formar a resina) ter sido completada e a resina ter estabilizado em pH baixo, para reduzir o teor de organo halogênio das composições de resistência à umidade (por exemplo, produtos de hidrólise clorados) para níveis moderados (por exem-

plo, cerca de 0,5% com base no peso da composição). A composição então formada pode ser então tratada com microorganismos ou enzimas para produzir economicamente composições de resistência à umidade com níveis muito baixos de epihalohidrininas e produtos de hidrólise de epihalohidrina.

5                   Outros métodos de tratamento das resinas para reduzir o teor de AOX incluem tratamentos com adsorventes de carbono, ou ultrafiltração para produzir resinas de poliaminoamida/epiclorohidrina com AOX baixo.

                  Subprodutos halogenados podem ser removidos de produtos contendo altos níveis de subprodutos halogenados bem como baixos níveis  
10 de subprodutos halogenados através do uso de resinas de troca de íon básicas. No entanto, pode haver perdas significantes de rendimento na composição de resistência à umidade e uma redução na eficácia da resistência à umidade com este método.

                  É sabido que compostos contendo organocloro livres de ni-  
15 trogênio podem ser convertidos em uma substância relativamente inofensiva. Por exemplo, 1,3-dicloro-2-propanol, 3-cloro-1,2-propanodiol (também conhecido como 3-cloropropanodiol, 3-monocloropropanodiol, monocloropropanodiol, cloropropanodiol, CPD, 3-CPD, MCPD e 3-MCPD) e epiclorohidrina foram tratados com álcali para produzir glicerol.

20                   As Patentes U.S. Nºs 5.470.742, 5.843.763 e 5.871.616, que são aqui incorporadas a título de referência em suas totalidades, descrevem o uso de microorganismos ou enzimas derivadas de microorganismos para remover epihalohidrina e produtos de hidrólise de epihalohidrina de composições de resistência à umidade sem a redução na eficácia da resistência à  
25 umidade.

                  Além disso, a Patente U.S. Nº 6.429.267 para Riehle, que é aqui incorporada a título de referência em sua totalidade, descreve dentre outras características, um processo para redução do teor de AOX de uma resina de  
30 resistência à umidade solúvel em água de partida compreendendo íons de azetidínio e aminohalohidrina terciária, que inclui tratamento da resina em solução aquosa com base para formar resina tratada, onde pelo menos cerca de 20% em mol da aminohalohidrina terciária presente na resina de parti-

da são convertidos em epóxido e o nível de íon de azetidínio é substancialmente não-modificado, e a eficácia da resina tratada na resistência à umidade oferecida é pelo menos tão grande quanto aquela da resina de resistência à umidade inicial.

5           A Patente U.S. Nº 6.554.961 para Riehle e outros ensina um tratamento ácido. No entanto, o tratamento ácido da 6.554.961 é difícil pelo fato dele ser conduzido em pH baixo e por um longo período de tempo tendendo a degradar o peso molecular do polímero e diminuir a funcionalidade reativa resultando em eficiência de resistência à umidade menor. O tratamento áci-  
10 do é de preferência seguido por um tratamento de base que reconstrói o peso molecular e a eficiência de resistência à umidade recuperada. A U.S. 6.554.961 ensina tratar com ácido primeiro, seguido por um tratamento de base.

          O Pedido de Patente U.S. 2003/0000667 A1, que é aqui incorporado a título de referência em sua totalidade, refere-se a produtos de resina  
15 de poliamina-epihalohidrina com muito sólido, particularmente produtos de resina de poliamina-epihalohidrina que podem ser armazenados com pelo menos formação reduzida de resíduos contendo halogênio, tal como CPD.

          A Patente U.S. Nº 6.222.006 descreve resinas de resistência à  
20 umidade de termoajuste preparadas a partir de polímeros de poliaminoamida com a extremidade capeada. As extremidades capeadas são ácidos carboxílicos ou ésteres carboxílicos monofuncionais, e são usadas para controlar o peso molecular da poliaminoamida a fim de se obter resistência à umidade com um teor de sólidos alto.

25           Cada uma das abordagens acima proveu vários resultados, e tem havido uma necessidade contínua de aperfeiçoamento no uso de resinas de poliamina-epihalohidrina, especialmente em teor de sólidos alto. Em particular, há ainda a necessidade de composições de resina, tal como resistência à umidade, resistência a seco e resinas de agente de enrugamento,  
30 que possam ser providas em soluções ou dispersão de viscosidade razoável em concentrações de sólidos de polímero relativamente altas. Desse modo, há ainda a necessidade de resinas que possam ser preparadas, armazena-

das, tratadas e transportadas como uma dispersão ou solução contendo altas concentrações de sólido sem deterioração do produto de ligação com cruzamento de polímero, tal como problemas de gelação.

#### BREVE DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

5                   Uma resina de poliamina-epihalohidrina é aquecida, tratada com base, a viscosidade pode diminuir e então deixada refazer (reticulação) e então resfriada bruscamente com um tratamento ácido suave para prover uma resina estável à gelação. Através de seleção cuidadosa da razão da quantidade de resina e a quantidade de base, a resina resultante pode ter

10 níveis muito baixos de espécies de produção de CPD (CPD ligado a polímero). Este processo de tratamento de base tem uma taxa de ligação com cruzamento que é facilmente gerenciada em um ambiente de produção para prover um produto de acordo com a viscosidade especificada. No entanto, a resina tratada com base com CPD muito pouco ligado a polímero tem estabi-

15 lidade à gelação muito pobre, mesmo quando ácido é adicionado em pH relativamente baixo. Foi surpreendentemente verificado que a estabilidade à gelação pode ser drasticamente melhorada para uma resina tratada com base com muito pouco CPD ligado a polímero se uma estabilização de ácido relativamente suave for conduzida.

#### 20 DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A menos que de outro modo declarado, todas as porcentagens, partes, razões, etc, são em peso.

A menos que de outro modo declarado, uma referência a um composto ou componentes inclui o próprio composto ou componente, bem

25 como em combinação com outros compostos ou componentes, tal como misturas de compostos.

Ainda, quando uma quantidade, concentração ou outro valor ou parâmetro é dado com uma lista de valores superiores preferidos e valores inferiores preferidos, isso deve ser compreendido como especificamente

30 descrevendo todas as faixas formadas de qualquer par de um valor superior preferido e um valor inferior preferido, não importando se as faixas são separadamente descritas.

CPD que é formado nas resinas de poliamina-epihalohidrina, após armazenamento, é devido às espécies de formação de CPD que estão associadas com o componente oligomérica e/ou polimérico da resina. Resinas de poliamina-epihalohidrina podem ser tratadas durante e/ou subsequente à produção de tal maneira de modo a prevenir a formação de, inibição e/ou remoção de elementos associados com a resina de poliamina-epihalohidrina que forma CPD quando do armazenamento. A resina de poliamina-epihalohidrina preferida tratada pela presente invenção é uma resina de poliamina-epihalohidrina. Alguns tratamentos para remover ou reduzir espécies formadoras de CPD da resina incluem: tratamento ácido, tratamento de base, grupos de extremidade com pouco ácido no pré-polímero e tratamento de enzima.

A presente invenção compreende um tratamento de base de resina de poliamina-epihalohidrina seguido por um tratamento ácido da resina. Foi surpreendentemente verificado que através do equilíbrio das condições de tratamento, incluindo pH, temperatura, viscosidade de partida e concentração de sólidos das composições contendo resina de poliamina-epihalohidrina, poderiam ser tratadas com um agente básico para reduzir ou remover as espécies formadoras de CPD com características de viscosidade desejadas e excelente liberação de CPD. Essas condições recém-descobertas para tratamento de base permitem que a viscosidade da resina seja aumentada, diminuída ou mantida no nível desejado, e permitem o tratamento de base em teores de sólido baixos, bem como concentrações de sólido altas de 15% em peso ou mais. Adicionalmente, um tratamento ácido após o tratamento de base foi surpreendentemente verificado prover estabilidade à gelação bastante aumentada enquanto mantendo altos níveis de funcionalidade de azetidínio.

A presente invenção é útil porque ela provê resultado de produção maior para o tratamento básico e estabilidade à gelação aumentada. Esta tecnologia permite então (1) produção de resinas de muitos sólidos, alta eficácia através da minimização de perda de funcionalidade de azetidínio e (2) produção de resinas com níveis menores de espécies de formação de

CPD. As resinas de acordo com a presente invenção são capazes de ser armazenadas sem formação indevida de CPD.

Foi constatado que o tratamento de base para redução ou remoção de espécies formadoras de CPD pode ser realizado em teor de sólidos mais alto de resina do que seria esperado. Descrições anteriores do tratamento de base foram feitas em amostras de resina que eram cerca de 13% em peso sólidos ativos ou menor. Desse modo, o tratamento de base de acordo com a presente invenção pode incluir teores de sólido conforme descrito na técnica anterior, incluindo concentrações tão baixas quanto 4% em peso ou menos. No entanto, em contraste com a técnica anterior, o teor de sólidos da composição de resina aquosa tratada com agente básico de acordo com a presente invenção pode ser maior do que 13% em peso, com mais preferência maior do que cerca de 15% em peso, com mais preferência maior do que cerca de 18% em peso, e pode ser maior do que cerca de 25% em peso. As faixas de teor de sólidos preferidas incluem de a partir de cerca de 13 a 30% em peso, com mais preferência cerca de 15 a 27% em peso, com mais preferência cerca de 18 a 25% em peso.

O pelo menos um agente básico é adicionado à resina sob condições adequadas para atingir hidrólise suficiente de espécies formadoras de CPD na composição de resina. De preferência, condições de tempo, temperatura, pH, viscosidade de partida, teor de sólidos e epihalohidrina:amina da resina são equilibradas a fim de permitirem a reação de hidrólise enquanto minimizando a degradação de desempenho da resina, tal como eficácia de resistência à umidade da resina e prevenção de viscosidade da resina indesejavelmente alta. Desse modo, inesperadamente, a hidrólise de espécies formadoras de CPD pode ser realizada em concentrações de sólidos altas e/ou razões de epihalohidrina:amina de menos do que 1,2:1,0 ao equilibrar as condições de tempo, temperatura, pH, viscosidade de partida e teor de sólidos.

### 30 VISCOSIDADE:

Sem desejar ser limitado pela teoria, acredita-se que conforme o teor de sólido ativo aumenta, a taxa de ligação com cruzamento aumenta e

então a taxa de aumento de viscosidade aumenta. Através de escolha criteriosa de condições de reação, a taxa de reações de ligação cruzada que aumenta a viscosidade pode ser equilibrada com a taxa das reações de hidrólise de estrutura principal de polímero, que diminui a viscosidade, para  
5 previsivelmente obter a viscosidade desejada. A viscosidade é uma medida da qualidade da resina. Uma resina com viscosidade muito alta terá estabilidade à gelação pobre. Uma resina com baixa viscosidade vai resultar em uma resina com eficiência de resistência à umidade menor.

É notado que a viscosidade da composição de resina pode ser  
10 aumentada ou diminuída de uma viscosidade de partida durante o tratamento de base, e ela pode permanecer a mesma ou substancialmente a mesma dependendo da viscosidade desejada e das condições de reação conforme acima mencionado.

Com relação ao acima, é preferido equilibrar ou minimizar outras  
15 reações, tal como quebra polimérica ou aumento do peso molecular, de modo que a mistura de reação seja mantida em uma viscosidade que permita a produção de uma resina de viscosidade desejada. De preferência, a viscosidade é medida usando um Viscômetro Programável LVDV-II+ Brookfield a 25°C ou um equivalente tal como um Brookfield DV II+, Eixo LV2 a 60 ou  
20 100 rpm, dependendo da viscosidade. Para o viscosímetro programável, o procedimento usado era baseado nas Instruções de Operação, N° do Manual M/97-164. Esse viscosímetro vai determinar a viscosidade apenas se o eixo e a rpm corretas forem usados para a viscosidade da amostra de acordo com o manual de instruções.

É ainda notado que as condições, de preferência temperatura,  
25 pH e teor de sólidos, podem ser variadas durante a reação. Por exemplo, se a viscosidade da mistura de reação estiver aumentando em uma taxa que é maior do que a desejada, a temperatura pode ser diminuída. Há uma relação inversa entre a taxa de aumento da viscosidade e temperatura. Conforme a  
30 temperatura aumenta, a taxa de viscosidade aumenta.

Foi surpreendentemente constatado que a presente invenção pode ser também usada para reduzir o peso molecular ou a viscosidade de

uma composição contendo resina de poliamina-epihalohidrina. Um tratamento de base seria esperado aumentar o peso molecular ou a viscosidade com base na técnica anterior. Através de escolha criteriosa das condições de reação, um tratamento de base pode ser usado para diminuir o peso molecular ou a viscosidade. Por exemplo, inicialmente, quando o agente básico é adicionado a viscosidade pode diminuir. Se o tratamento de base for resfriado bruscamente antes da viscosidade começar a se refazer, a viscosidade final da resina será tipicamente menor do que a viscosidade de partida inicial em sólidos ativos iguais. Em outras palavras, após o agente básico ser adicionado, a reação pode ser resfriada resultando em uma resina com viscosidade menor em sólidos ativos iguais. Desse modo, a presente invenção refere-se também a um processo de redução do peso molecular ou viscosidade de uma composição contendo resina de poliamina-epihalohidrina, compreendendo tratar a composição contendo resina de poliamina-epihalohidrina com pelo menos um agente básico.

#### TRATAMENTO DE BASE:

A variação das condições de reação para o tratamento de base vai geralmente mudar o tempo da reação. O pH e/ou temperatura podem ser diminuídos e/ou mais agente básico pode ser adicionado. O aumento da temperatura vai diminuir o tempo necessário para a reação. Teor de sólidos maior geralmente resulta em tempo de tratamento de base menor. Agente geralmente mais básico é usado para resinas com mais sólidos para se obter a redução desejada de espécies produtoras de CPD.

A temperatura do tratamento de base pode ser pelo menos cerca de 20°C, com mais preferência cerca de 25°C a 65°C, com mais preferência cerca de 30°C a 60°C, com mais preferência cerca de 35°C a 55°C, com mais preferência ainda cerca de 35°C a 50°C. O tempo de reação pode ser pelo menos cerca de 5 minutos, pelo menos cerca de 10 minutos, pelo menos cerca de 20 minutos, o tempo pode ser 3 horas ou mais ou até 2 horas, ou até 1 hora. O tempo pode ser de a partir de cerca de 5 minutos a 3 horas, com mais preferência cerca de 10 minutos a 2 horas, com mais preferência cerca de 20 minutos a 1 hora. O pH pode variar entre cerca de 9,5 a cerca

de 12,5, de preferência entre cerca de 10 a cerca de 12,5, ou entre cerca de 10,5 a 12,5 ou de preferência cerca de 10 a 12, com mais preferência ainda cerca de 10,5 a 11,6. Os valores de pH preferidos são medidos na temperatura preferida de 35°C a 50°C. Os valores de pH preferidos são medidos após uma adição de 5 minutos do agente básico. O pH é de preferência deixado diminuir durante o tratamento de base. Uma diminuição típica no pH observada durante o tratamento de base é um pH de partida de 11,4 e uma diminuição para 11,0.

Ambas bases orgânicas e inorgânicas podem ser usadas na presente invenção. Uma base é definida como qualquer aceitador de próton. Bases típicas incluem hidróxidos de metal alcalino, carbonatos e bicarbonatos, hidróxidos de metal alcalino-terroso, trialkilaminas, hidróxidos de tetraalkilamônio, amônia, aminas orgânicas, sulfetos de metal alcalino, sulfetos alcalino-terrosos, alcóxidos de metal alcalino, alcóxidos alcalino-terrosos, e fosfatos de metal alcalino, tal como fosfato de sódio e fosfato de potássio. De preferência, a base compreenderá hidróxidos de metal alcalino (hidróxido de lítio, hidróxido de sódio e hidróxido de potássio) ou carbonatos de metal alcalino (carbonato de sódio e carbonato de potássio). Com mais preferência, a base compreende bases inorgânicas incluindo hidróxido de sódio e hidróxido de potássio, que são especialmente preferidos pelo seu baixo custo e conveniência.

Após o tratamento de base, a composição de resina é resfriada com ácido. O pH da composição de resina é trazido para baixo para entre cerca de 1,0 e 4,0. Geralmente, embora não necessário, a temperatura após o resfriamento brusco do ácido é de a partir de cerca de 25°C a cerca de 55°C.

### TRATAMENTO ÁCIDO

Subseqüente ao tratamento de base, um tratamento ácido suave é empregado. O tratamento de ácido suave compreende tratamento da resina em uma temperatura elevada acima da temperatura ambiente. A temperatura do tratamento ácido pode ser pelo menos cerca de 35°C, com mais preferência cerca de 40°C a 75°C, com mais preferência ainda cerca de

45°C a 70°C, com mais preferência ainda cerca de 50°C a 70°C, com mais preferência ainda cerca de 50°C a 65°C. O tempo de reação para o tratamento ácido pode ser cerca de 20 minutos a 5 horas, com mais preferência cerca de 30 minutos a 4 horas, com mais preferência cerca de 40 minutos a 5 3 horas, com mais preferência cerca de 50 minutos a 2,5 horas. A temperatura e o tempo de tratamento preferidos estão inversamente relacionados. Conforme a temperatura do tratamento diminui, o tempo de tratamento é de preferência aumentado. Sem desejar ser limitado pela teoria, é preferido ter muito da funcionalidade epóxido formada no processo de tratamento de base convertida em funcionalidade clorohidrina no processo de tratamento ácido. O pH do tratamento ácido pode variar entre 1,0 e 4,0, de preferência 1,5 a 3,5, de preferência 1,8 a 3,5, de preferência 1,8 a 3,2, com preferência 2,0 a 3,0, com mais preferência ainda cerca de 2,2 a 2,8. Os valores de pH preferidos são medidos a 25°C. O pH de tratamento ácido preferido é dependente de vários fatores, incluindo a viscosidade desejada da resina. Conforme o pH do tratamento ácido aumenta, dentro das faixas preferidas, a viscosidade tende a aumentar. Sem desejar ser limitado pela teoria, essa relação de pH e viscosidade durante o processo de tratamento ácido é devido ao equilíbrio das reações de reticulação com as reações que degradam a viscosidade do polímero. É preferido que o valor do pH seja mantido no ou próximo do pH ácido de partida durante o tratamento ácido através de adição periódica ou contínua do agente ácido. Ambos ácidos orgânico e inorgânico podem ser usados aqui na presente invenção. Um ácido é definido como qualquer doador de próton. Ácidos adequados incluem ácido clorídrico, ácido sulfúrico, ácido metanossulfônico, ácido nítrico, ácido fórmico, ácido fosfórico e acético. Ácidos contendo não-halogênio, tal como ácido sulfúrico, são preferidos.

É notado que seguindo as orientações e os exemplos não-limitantes que seguem, descritos no presente pedido, uma pessoa versada na técnica seria capaz de determinar as condições de tratamento e o equilíbrio das condições de tratamento para se obter hidrólise de espécies formadoras de CPD para se obter o peso molecular ou viscosidade desejada.

A presente invenção pode ser aplicada em resinas conforme produzida em um processo de síntese de resina sem tratamento adicional. Além disso, as resinas podem ser tratadas através de vários processos antes da redução e/ou remoção das espécies formadoras de CPD. Ainda, após  
5 tratamento para reduzir e/ou remover as espécies formadoras de CPD, a resina pode ser tratada através de vários processos. Ainda, a resina pode ser tratada através de vários processos antes da redução e/ou remoção das espécies formadoras de CPD, e a resina pode ser também tratada através  
10 de vários processos após tratamento para reduzir e/ou remover as espécies formadoras de CPD. Tipos de tratamento adicionais incluem, mas não estão limitados a, tratamento de carbono, extração de solvente, separação de membrana e biodesalogenação.

#### RESINAS TRATADAS PELA PRESENTE INVENÇÃO

As resinas que podem ser tratadas com tratamento de base seguido por tratamento ácido suave de acordo com a presente invenção podem compreender quaisquer resinas de poliamina-epihalohidrina. A presente invenção refere-se também à preparação, uso e tratamento de resinas de poliamina-epihalohidrina, tal como resinas de poliaminopoliamida-epiclorohidrina, feitas através de reação de epihalohidrina, tal como epiclorohidrina,  
20 com um pré-polímero (também intercomutavelmente referido aqui como polímero), tal como pré-polímero de poliaminoamida. No caso de resinas de poliaminopoliamida-epihalohidrina, é notado que o pré-polímero de poliaminoamida é também referido como poliamidoamina, poliaminopoliamida, poliamidopoliamina, poliamidepoliamina, poliamida, poliamida básica, poliamida  
25 catiônica, aminopoliamida, amidopoliamina ou poliaminamida.

Um grupo preferido de polímeros para uso na presente invenção inclui polímeros catiônicos, sozinhos ou junto com outros polímeros. Os polímeros catiônicos particularmente preferidos incluem aqueles usados para o propósito de dar resistência à umidade ao papel. Uma lista de muitos polímeros úteis nas formulações de fabricação de papel, tal como agentes de  
30 resistência à umidade, é descrita em Paper Chemistry, páginas 78-96, publicado nos Estados Unidos pela Chapman Hall, Nova York. O capítulo 6 deste

livro intitulado "Wet Strength Chemistry", e é aqui incorporado, em sua totalidade, a título de referência. Várias classes de polímeros são descritas, as quais são usadas para dar resistência à umidade a papel, incluindo: resinas de poliaminoamida-epiclorohidrina e resinas de poliamida epoxidadas, dentre outras.

A invenção refere-se a tratamento de polímeros catiônicos tal como resinas de poliamina-epihalohidrina que podem ser usadas sozinhas ou em combinação com outros polímeros usados para a resistência à umidade de papel. Essas resinas incluem resinas de epihalohidrina e polímeros catiônicos contendo nitrogênio, ambos derivados de reagentes de epihalohidrina. As resinas preferidas para os propósitos da presente invenção incluem resinas de resistência à umidade de poliaminoamida-epihalohidrina conforme descrito nas Patentes U.S. N<sup>o</sup>s 2.926.154; 3.332.901; 3.891.589; 23.197.427; 4.240.935; 4.857.586; 5.171.795 e 5.714.552, Publicação de Patente Européia 0.349.935 e Patente da Grã-Bretanha 865.727. É notado que essas resinas são geralmente referidas aqui como resinas de poliamina-epihalohidrina, e tais resinas incluem, mas não estão limitadas a, resinas de poliaminopoliamida-epihalohidrina (que são também conhecidas como resinas de poliaminoamida-epihalohidrina, resinas de poliamideopoliamina-epihalohidrina, resinas de poliaminapoliamida-epihalohidrina, resinas de aminopoliamida-epihalohidrina, resinas de poliamida-epihalohidrina); resinas de polialquileno poliamina-epihalohidrina; e resinas poliaminourileno-epihalohidrina, resinas de copoliamida-poliurileno-epihalohidrina, resinas de poliamida-poliurileno-epihalohidrina, com a epihalohidrina de preferência sendo epiclorohidrina em cada caso.

Resinas exemplares são também descritas na Patente U.S. 6.554.961. Um tipo preferido de resina é um que tem funcionalidade azetidínio. Resinas de epihalohidrina exemplares são caracterizadas pela presença de grupos N-halohidrina e grupos de cloreto de 3-hidroxiacetidínio.

As poliaminas preferidas para a presente invenção são produzidas através de reação de um ácido dicarboxílico, ou um seu derivado, com uma polialquilenopoliamina contendo de dois a quatro grupos alquilenos ten-

do dois a quatro carbonos, dois grupos amina primários, e um a três grupos amina secundários. Derivados de ácido dicarboxílico adequados para preparação das poliaminoamidas incluem ésteres, anidridos e haletos ácidos.

5 Procedimentos para preparação de poliaminoamidas a partir de polialquilenopoliaminas são descritos na Patente U.S. Nº 2.926.154 para Keim, que é aqui incorporada a título de referência em sua totalidade.

Expandindo a partir do acima, resinas de poliaminopoliamida-epiclorohidrina compreendem o produto de reação polimérico solúvel em água de epiclorohidrina e poliamida derivadas de polialquileno poliamina e ácido carboxílico dibásico alifático saturado contendo de a partir de cerca de 10 2 a cerca de 10 átomos de carbono. Foi constatado que as resinas deste tipo dão resistência à umidade a papel seja o papel feito sob condições ácidas, alcalinas ou neutras. Além disso, tais resinas são substantivas para fibras celulósicas de modo que elas podem ser economicamente aplicadas a elas enquanto as fibras estão em suspensões aquosas diluídas da consistência usada em moedores de papel.

#### RAZÃO DE EPIHALOHIDRINA PARA AMINA

As resinas preferidas usadas na presente invenção são aquelas com razões de epihalohidrina para amina menores. Epihalohidrina é também referida como "epi". Quando a quantidade de epihalohidrina diminui e a de amina aumenta, a razão de epihalohidrina para amina muda de a partir de 20 1,2:1,0 a 1,15:1,0, a 1,1:1,0, a 1,09:1,0, a 1,08:1,0, a 1,05:1,0, a 1,0:1,0, a 0,97:1,0, a 0,8:1,0, a 0,5:1,0, etc., as condições nas quais a resina deve ser tratada para atingir uma resina estável útil surpreendentemente se estreitam. 25 O equilíbrio das condições se torna integral para a obtenção de uma resina estável.

Para agentes de resistência à umidade, embora razões de epihalohidrina:amina maiores do que 1,5 possam ser utilizadas, é preferido que a resina compreenda uma resina formada em uma reação de poliamida-epihalohidrina tendo uma razão molar de epihalohidrina para grupo amina primário de menos do que 1,2, com mais preferência a razão molar de epihalohidrina para amina secundária é menos do que cerca de 1,15, com mais 30

preferência a razão molar de epihalohidrina para grupo amina secundário é menos do que cerca de 1,1, com mais preferência a razão molar de epihalohidrina para grupo amina secundário é menos do que cerca de 1,09, com mais preferência a razão molar de epihalohidrina para grupo amina secundário é menos do que cerca de 1,08, com mais preferência a razão molar de epihalohidrina para grupo amina secundário é menos do que cerca de 1,05, com mais preferência a razão molar de epihalohidrina para grupo amina secundário é menos do que cerca de 1,0, com mais preferência a razão molar de epihalohidrina para grupo amina secundário é menos do que cerca de 0,975 com uma faixa preferida da razão molar de epihalohidrina para grupo amina secundário sendo cerca de 0,4 a 1,1, com mais preferência a razão molar de epihalohidrina para grupo amina secundário sendo cerca de 0,6 a 1,1, com mais preferência a razão molar de epihalohidrina para grupo amina secundário sendo cerca de 0,7 a 1,05, com mais preferência a razão molar de epihalohidrina para grupo amina secundário sendo cerca de 0,8 a 1,05 e com mais preferência ainda cerca de 0,85 a 0,975. A presente invenção pode ser também usada para tratar resina útil como agentes de enrugamento. Agentes de enrugamento podem ter razões de epihalohidrina para amina de menos do que 0,6. Como um exemplo, para uma poliamida feita com uma razão molar de 1,0 para 1,0 de ácido adípico para dietilenotriamina, a fórmula que segue é usada para calcular a razão molar de epicloporhidrina para grupo amina secundário:  $(A/92,5)/(B/213,3)$ , onde A é o peso da epicloporhidrina (100% base) e B é o peso seco do ácido poli(adípico-co-dietilenotriamina).

#### 25 PRODUÇÃO DE CPD E HALOGÊNIO ORGÂNICO ABSORVÍVEL

A composição de resina produzida utilizando a presente invenção quando armazenada como uma composição aquosa contendo a resina, quando armazenada em pH 1 por 24 horas a 50°C e medida a 24 horas, produz menos do que cerca de 250 ppm de base seca de CPD, com mais preferência ainda produz menos do que cerca de 150 ppm de base seca de CPD, com mais preferência ainda produz menos do que cerca de 100 ppm de base seca de CPD, com mais preferência ainda produz menos do que

cerca de 75 ppm de base seca de CPD, com mais preferência ainda produz menos do que cerca de 50 ppm de base seca de CPD, com mais preferência ainda produz menos do que cerca de 25 ppm de base seca de CPD, com mais preferência ainda produz menos do que cerca de 15 ppm de base seca de CPD, com mais preferência ainda produz menos do que cerca de 5 ppm de base seca de CPD.

Ainda, as composições da presente invenção têm níveis reduzidos de halogênio orgânicos adsorvível (AOX). A presente invenção pode reduzir o teor de AOX para menos do que cerca de 75% do valor inicial, de preferência menos do que 60% do valor inicial, e com mais preferência menos do que 50% do valor inicial do teor de AOX na resina não-tratada em uma base de ativo igual. Um instrumento Mitsubishi Kasei Corporation (modelo TOX-10Σ) pode ser usado para a análise de AOX, usando o procedimento descrito no manual de operação.

#### 15 NÍVEL DE AZETIDÍNIO

Além disso, para agentes de resistência à umidade terem alta eficácia, o nível de azetidínio é de preferência maximizado. Desse modo, de preferência, o nível de azetidínio dos agentes de resistência à umidade da presente invenção é maior do que cerca de 35% em mol, de preferência maior do que cerca de 40% em mol, de preferência maior do que cerca de 45% em mol, de preferência maior do que cerca de 50% em mol, com faixas preferidas de cerca de 40 a 70% em mol e de cerca de 40 a 65% em mol de cerca de 45 a 65% em mol de cerca de 50 a 65% em mol. A % em mol de azetidínio e a % em mol de outras espécies podem ser determinadas através de RMN.

#### 25 OUTROS TRATAMENTOS

Conforme acima discutido, as resinas tendo pelo menos níveis reduzidos de formação de CPD podem ser resinas conforme produzidas em um processo de síntese de resina sem tratamento adicional. Além disso, as resinas podem ser tratadas através de vários processos antes da redução e/ou remoção das espécies formadoras de CPD. A resina pode ser ainda tratada para remover o 1,3-dicloropropanol residual (DCP) e o CPD residual

livre para produzir uma resina com um nível baixo de CPD. Ainda, após tratamento para reduzir e/ou remover as espécies formadoras de CPD, a resina pode ser tratada através de vários processos. Ainda, a resina pode ser tratada através de vários processos ambos antes da redução e/ou remoção das espécies formadoras de CPD e após tratamento para reduzir e/ou remover mais espécies formadoras de CPD. Por exemplo, a resina pode ser tratada através de vários processos, tal como processos para remover epihalohidrina de baixo peso molecular e subprodutos de epihalohidrina, por exemplo, epiclorohidrina e subprodutos de epiclorohidrina, por exemplo, CPD na solução de resina. Sem limitar o tratamento ou resinas que podem ser utilizados, é notado que as resinas poderiam ser tratadas antes da e/ou subsequente à redução ou remoção de espécies formadoras de CPD com uma coluna de troca de íon básica; com adsorção de carbono; separação de membrana, por exemplo, ultrafiltração; extração, por exemplo, acetato de etila; ou biodesalogenação. Além disso, qualquer combinação de redução ou remoção de espécies formadoras de CPD pode ser utilizada com o tratamento de base para redução e/ou remoção de espécies formadoras de CPD.

A biodesalogenação pode ser conseguida de várias maneiras, tal como descrito nas Patentes U.S. N<sup>o</sup>s 5.470.742, 5.843.763, 5.871.616, 5.972.691, 6.554.961 e WO 96/40967, onde a composição de resina pode ser reagida com um microorganismo ou enzima em quantidades adequadas para processar hidrolisados de epihalohidrina para níveis muito baixos. Os microorganismos usam enzimas de desalogenase para liberar íon de haleto da epihalohidrina e haloálcool e então usam enzimas adicionais para quebrar os produtos de reação por último para dióxido de carbono e água.

#### FABRICAÇÃO DE PAPEL

O processo para fabricação de papel utilizando as composições de resina tratadas pela invenção compreende: (a) provisão de uma suspensão de polpa aquosa; (b) adição à suspensão de polpa aquosa da resina e (c) formação de folha e secagem da suspensão de polpa aquosa produzida em (b) para se obter papel.

A suspensão de polpa aquosa da etapa (a) do processo é obtida

através de meios bem conhecidos na técnica, tal como processos de formação de polpa mecânicos, químicos e semiquímicos, etc, conhecidos. Normalmente, após a etapa de moagem mecânica e/ou formação de polpa química, a polpa é lavada para remover agentes químicos de polpa residuais e componentes de madeira solubilizados. Fibra de polpa ou alvejada ou não-alvejada pode ser utilizada no processo da presente invenção. Fibras de polpa reciclada são também adequadas para uso.

Na etapa (b), a resina da presente invenção de preferência é adicionada à pasta de polpa em uma quantidade mínima de cerca de 0,1 por cento em peso com base no peso seco da polpa. Uma quantidade mínima mais preferida é cerca de 0,2 por cento em peso. A quantidade máxima preferida de composição de resina é cerca de 5 por cento em peso. Um máximo mais preferido é cerca de 3 por cento em peso, e o máximo mais preferido é cerca de 1,5 por cento em peso. A composição de resina é geralmente adicionada na forma de uma solução aquosa. Em adição à resina, outros materiais normalmente usados em papel podem ser também adicionados. Esses incluem, por exemplo, agentes de dimensionamento, pigmentos, alume, agentes de abrilhantamento, corantes e agentes de resistência a seco, adicionados em quantidades bem conhecidas na técnica.

A etapa (c) é realizada de acordo com procedimentos bem conhecidos daqueles versados na técnica de fabricação de papel.

#### PRODUTOS DE PAPEL

Além disso, produtos de papel contendo resinas de acordo com a presente invenção contêm níveis baixos de CPD e são capazes de ser armazenados sem formação indevida de CPD. Desse modo, produtos de papel de acordo com a presente invenção podem ter níveis baixos iniciais de CPD, e podem manter níveis baixos de CPD durante um período de armazenamento prolongado. Mais especificamente, produtos de papel de acordo com a presente invenção, feitos com 1% em peso de nível de adição de resina, vão conter menos do que cerca de 600 partes por bilhão (ppb) de CPD e com mais preferência menos do que cerca de 300 ppb de CPD quando armazenados por períodos tão longos quando 2 semanas, de preferência,

tão longos quanto pelo menos 6 meses e com mais preferência ainda tão longos quanto pelo menos um ano. Além disso, produtos de papel de acordo com a presente invenção, feitos com cerca de 1% em peso de níveis de adição de resina, terão um aumento no teor de CPD de menos do que cerca de 300 ppb, com mais preferência menos do que cerca de 200 ppb de CPD, com mais preferência menos do que cerca de 100 ppb de CPD, com mais preferência ainda menos do que cerca de 50 ppb de CPD, com mais preferência ainda menos do que cerca de 10 ppb de CPD, e com mais preferência ainda menos do que cerca de 1 ppb de CPD quando armazenados por períodos tão longos quanto 2 semanas, com mais preferência tão longos quanto pelo menos 6 meses, e com mais preferência ainda tão longos quanto pelo menos um ano. Em outras palavras, os produtos de papel de acordo com a presente invenção têm estabilidade em armazenamento e não vão gerar teor de CPD em excesso em produtos de papel quando os produtos de papel são armazenados por no mínimo um dia e por períodos de tempo maiores do que um ano. Desse modo, as resinas de acordo com a presente invenção dão formação mínima de CPD em produtos de papel, particularmente aqueles expostos a ambientes aquosos, especialmente ambientes aquosos quentes, por exemplo, saquinho de chá, filtros de café, etc. Exemplos adicionais de produtos de papel incluem grau de papelão de embalagem e grau de tecido e toalha.

Papel pode ser feito através de adição da resina em níveis de adição outros que não 1% em peso; no entanto, o teor de CPD deve ser corrigido para o nível adicional. Por exemplo, para um produto de papel feito através de adição da resina em um nível de adição de 0,5% em peso tendo um teor de CPD medido de 100 ppb, o CPD corrigido em uma base de nível de adição de 1% em peso será 200 ppb ( $100 \text{ ppb} / 0,5 \text{ por cento de nível de adição}$ ).

#### PROCEDIMENTOS DE TESTE

##### 30 MEDIÇÃO DE ESPÉCIES FORMADORAS DE CPD

A quantidade de espécies formadoras de CPD pode ser determinada usando o teste que segue ("Teste Ácido"). Uma porção da resina a ser

testada é carregada em um recipiente contendo um agitador. O pH ajustado para 1,0 com 96% em peso de ácido sulfúrico. O recipiente é fechado e posto em um banho de água a 50°C e mantido a 50°C com agitação. Uma alíquota é removida do recipiente em 24 horas e submetida à análise cromatográfica de gás (GC) da maneira descrita abaixo para prover uma indicação das espécies formadoras de CPD.

Procedimento e Instrumentação de GC: GC foi usada para determinar epi e subprodutos de epi nas resinas tratadas e não-tratadas usando o método que segue. A amostra de resina foi absorvida em uma coluna Extrelut (disponível da EM Science, Extrelut QE, Parte N° 901003-1) e extraída passando acetato de etila pela coluna. Uma porção da solução de acetato de etila foi cromatografada em uma coluna capilar de orifício amplo. Se detector de ionização de chama (FID) fosse usado, os componentes seriam quantificados usando n-octanol como o padrão interno. Se um detector de condutividade eletrolítica (ELCD) ou se o detector específico de halogênio (XSD) fosse usado, um método externo padrão usando quantificação de combinação de pico seria empregado. O sistema de dados era ou um Millennium 2010 ou HP ChemStation. O detector FID foi comprado da Hewlett-Packard (HP) como parte de um Modelo 5890 GC. O detector ELCD, Modelo 5220, foi comprado da OI Analytical. O detector XSD foi comprado da OI Analytical, Modelo 5360 XSD. O instrumento de GC usado era um HP Modelo 5890 série II. A coluna era DB-WAX (Megabore, J&W Scientific, Inc.) 30 m x 0,53 mm com 1,5 mícron de espessura de película. Para o FID e o ELCD, o gás carreador era hélio com uma taxa de fluxo de 10 mL/min. O programa de forno era 35°C por 7 minutos, seguido por aumento a 8°C/min para 200°C e manutenção a 200°C por 5 minutos. O FID usava nitrogênio a 30 mL/min e ar a 400 mL/min a 250°C. O ELCD usava n-propanol como o eletrólito com uma taxa de fluxo de eletrólito de 50% com uma temperatura de reator de 900°C. O reator de XSD era operado em um modo oxidativo a 1100°C com uma taxa de fluxo de ar de alta pureza de 25 mL/min.

#### PROCEDIMENTO DE RMN PARA MEDIÇÃO DO NÍVEL DE AZETIDÍNIO

Os espectros de  $^{13}\text{C}$  RMN são adquiridos usando espectrôme-

5 tros BRUKER AMX equipados com uma sonda de faixa ampla de 10 mm. Uma frequência de operação de  $^{13}\text{C}$  RMN de 100 MHz (AMX400) ou 125 MHz (AMX500) é suficiente para coleta de dados. Em qualquer caso, os espectros são adquiridos com desacoplamento  $^1\text{H}$  contínuo. Integração eletrônica dos sinais apropriados provê concentrações molares dos componentes de alquilação que seguem: ACH, EPX, GLY e AZE.

onde:

ACH = aminoclorohidrinias poliméricas

EPX = epóxidos poliméricos

10 GLY = glicóis poliméricos

AZE = íons de azetidínio

A fim de calcular as concentrações de cada uma dessas espécies, os valores integrais devem ser postos em uma base de carbono um (1). Por exemplo, a região espectral entre 20-42 ppm representa seis (6) carbonos da estrutura principal de dietilenotriamina-adipato, uma vez que o valor integral é dividido por seis. Este valor é usado como o denominador comum de polímero (PCD) para cálculo das espécies de alquilação. As mudanças químicas dessas espécies são providas abaixo (usando uma referência de campo de acetonitrila de 1,3 ppm). O valor integral correspondente de cada produto de alquilação que é usado no numerador para cálculo refere-se ao exemplo abaixo:

- sinal de ACH a 68-69 ppm representa um carbono;  
Integral de ACH : PCD = fração em mol de ACH
- sinal de GLY a 69-70 ppm representa um carbono;  
25 Integral de GLY : PCD = fração em mol de Gly
- carbono de EPX a 51-52 ppm representa um carbono;  
Integral de EPX : PCD = fração em mol de EPX
- sinal de AZE a 73-74 ppm representa dois carbonos, desse modo, um fator de divisão de dois é requerido:  
30 Integral de AZE/2 : PCD = fração em mol de AZE.

Os parâmetros espectrais que seguem são condições experimentais padrão para análise de  $^{13}\text{C}$  RMN de resinas Kymene tratadas com

base no Bruker AMX400.

	Temperatura	25°C
	Frequência de Ressonância	100 MHz
	No. de Pontos de Dados	64K
5	Tempo de residência	20 microssegundos
	Tempo de Aquisição	1,3 segundo
	Largura de Varredura	25000 Hz
	Número de Varreduras	1K
	Retardo de relaxamento	3 segundos
10	Ângulo de Inclinação do Pulso	70 graus
	Programa de Pulso	zgdc
	Tamanho Espectral Processado	64K
	Função de apodização	exponencial
	Ampliação da linha	3 Hz

#### 15 TESTE PARA MEDIÇÃO DE CPD

Para medir o CPD em produtos de papel, o produto de papel é extraído com água de acordo com o método descrito no padrão Europeu EN647, datado de outubro de 1993. Então, 5,80 gramas de cloreto de sódio são dissolvidos em 20 ml do extrato da água. O extrato aquoso salgado é transferido para uma coluna Extrelut de 20 gramas de capacidade e deixado saturar a coluna por 15 minutos. Após três lavagens de 3 ml de acetato de etila e saturação da coluna, a coluna Extrelut é eluída até 300 ml de eluente terem sido recuperados em cerca de 1 hora. Os 300 ml de extrato de acetato de etila são concentrados para cerca de 5 ml usando um aparelho de concentração Kuderna-Danish de 500 ml (se necessário, concentração adicional é feita usando um aparelho Kuderna-Danish). O extrato concentrado é analisado através de GC usando o procedimento e instrumentação descritos acima. Tipicamente, um detector de condutividade eletrolítica (ELCD) ou detector específico de halogênio (XSD) é usado. Outros detectores sensíveis podem ser usados, por exemplo, detectores de captura de elétron.

Um método adicional usado para medir CPD em produtos de papel é o que segue. O produto de papel é extraído com água de acordo

com o método descrito no padrão Europeu EM 647, datado de outubro de 1993. Uma alíquota de 20 mL do extrato é então adicionada a um frasco de 35 ml contendo 2,3 g de NaCl e agitada até que o NaCl dissolva. A solução é então adicionada a uma coluna SPE que é envolvida com Varian Hydromatrix® (terra diatomácea) e deixada ficar por 15 minutos. Após os 15 minutos, CPD é eluído com 250 ml de 95% de éter de dietila/isooctano. O eluente é então concentrado usando um evaporador giratório para um volume de aproximadamente 15 ml. Neste ponto, 1 ml de um padrão interno (3-metóxi-1,2-propanodiol ~0,25 ug/ml) é adicionado à solução seguido por adição de 200 uL do agente de derivatização heptaflúor-butirilimidazol. A solução é então deixada descansar por 15 minutos em temperatura ambiente. Após os 15 minutos, a solução é então quantitativamente transferida para um frasco volumétrico de 25 ml e trazida para volume com isooctano. Aproximadamente 1,5 mL de água de grau de reagente é adicionado ao frasco volumétrico, que é então agitado. Após a separação de fase, aproximadamente 20 mL da fase orgânica são removidos e postos em um frasco de vidro de 30 mL, que contém 2 ml de água de grau de reagente. O frasco é então agitado vigorosamente por 1 minuto. Após separação de fase, a fase orgânica é analisada através de cromatografia de gás usando um detector de Captura de Elétron  $\mu$  (ECD).

A fim de descrever mais claramente a presente invenção, os exemplos não-limitantes que seguem são providos para o propósito de representação, e não devem ser construídos como limitantes do escopo da invenção. Todas as partes e porcentagens nos exemplos são em peso a menos que de outro modo indicado. Além disso, ND nos Exemplos indica "Não Detectado".

#### EXEMPLOS

A menos que de outro modo mencionado, a Viscosidade Brookfield foi determinada com um Viscômetro Programável LVDV-II Brookfield a 25°C. O procedimento usado era baseado em Instruções de Operação, Manual Nº M/97-164. Este Viscômetro vai determinar a viscosidade apenas se a rotação e a rpm corretas forem usadas para a viscosidade da amostra.

Exemplo 1. (razão de 0,92:1,0 de epi:amina, nenhum processo de tratamento ácido, 12,5% de processo ativos).

Um frasco de fundo redondo de 1 litro foi equipado com um agitador de topo, um condensador, sondas de pH e temperatura, uma bomba de seringa e um banho de água controlado com temperatura. O frasco foi carregado com 864,0 g de 13,4% de resina de resistência à umidade Kymene® 625LX (disponível da Hercules Incorporated, Wilmington, DE; 25,4% de sólidos totais, 192 cps e 47% em mol de azetidínio, diluído para 13,4%). A resina foi aquecida para 40,0° C e então 48,25 g de hidróxido de sódio aquoso a 25% (NaOH) foram adicionados durante 5 minutos com uma bomba de seringa. No final da alimentação de NaOH, o pH era 11,10 (medido a 40°C). Inicialmente, a viscosidade diminuiu. A viscosidade começou a aumentar após 13 minutos após o início da adição de NaOH. Após 31 minutos após o início da adição de NaOH, a viscosidade tinha aumentado a quantidade desejada e a reação foi resfriada de pH 10,06 para 2,5 (medido a 40°C) com 11,53 g de ácido sulfúrico a 96%. A resina tinha um pH de 2,5 (medido a 25°C), uma viscosidade Brookfield de 32 cps (a 25°C), 14,5% de sólidos totais e 47% em mol de azetidínio. A uma porção da resina foi adicionado ácido fórmico a 0,1% em peso (peso seco de ácido fórmico versus peso líquido de resina) e 200 ppm de sorbato de potássio. Estudos de envelhecimento a 25°C foram realizados (vide Tabela 1). Os dados de envelhecimento mostram que uma resina produzida sem um tratamento ácido não é muito estável contra gelação, mesmo quando o pH da resina foi diminuído para pH 2,5 ou quando 0,1% em peso de ácido fórmico foi adicionado.

Tabela 1

Exemplo 1 (14,5%)	Dias de envelhecimento a 25°C, Viscosidade Brookfield (cps)								
	0	1	4	7	4	14	21	27	35
Condições de estabilização	0	1	4	7	4	14	21	27	35
pH 2,5, sem ácido fórmico	32,4	34	49,4	72,3	55	Gel	---	---	---
pH 2,5, 0,1% ácido fórmico	32,4	33,3	38,7	45,1	42	62,8	80,3	111,5	Gel

Exemplo 2. (Repetir o Exemplo 1, mas com mais base, 12,5% de processo de ativos)

Um frasco de fundo redondo de 1 litro foi equipado com um agitador de topo, um condensador, sondas de pH e temperatura, uma bomba de seringa e um banho de água controlado com temperatura. O frasco foi carregado com 864,0 g de 13,4% de resina de resistência à umidade Kymene® 625LX (disponível da Hercules Incorporated, Wilmington, DE; 25,4% de sólidos totais, 192 cps e 47% em mol de azetidínio, diluído para 13,4%). A resina foi aquecida para 40,0° C e então 55,68 g de hidróxido de sódio a-  
5 quoso a 25% (NaOH) foram adicionados durante 5 minutos com uma bomba de seringa. No final da alimentação de NaOH, o pH era 11,43 (medido a 40°C). Inicialmente, a viscosidade diminuiu. A viscosidade começou a au-  
10 mentar após 17 minutos após o início da adição de NaOH. Após 53 minutos após o início da adição de NaOH, a viscosidade tinha aumentado a quanti-  
15 dade desejada e a reação foi resfriada de pH 10,83 para 2,5 (medido a 40°C) com 13,35 g de ácido sulfúrico a 96%. A resina tinha um pH de 2,6 (medido a 25°C), uma viscosidade Brookfield de 27 cps (a 25°C) e 14,6% de sólidos totais. A uma porção da resina foi adicionado ácido fórmico a 0,1% em peso (peso seco de ácido fórmico versus peso líquido de resina) e 200  
20 ppm de sorbato de potássio. Com duas outras porções de resina, o pH era menor para 2,3 e para 2,1 com 96% de ácido sulfúrico e 200 ppm de sorbato de potássio foram adicionados. Estudos de envelhecimento a 25°C foram realizados (vide Tabela 2).

Os dados de envelhecimento das Tabelas 1 e 2 mostram que  
25 uma resina produzida sem um tratamento ácido não é muito estável contra gelação, mesmo quando o pH da resina foi diminuído para pH 2,1 ou quando 0,1% em peso de ácido fórmico foi adicionado

Tabela 2

Exemplo 2 (14,6%)	Dias de envelhecimento a 25°C, Viscosidade Brookfield (cps)								
	0	1	2	3	4	7	14	21	28
Condições de estabilização									
pH 2,6, sem ácido fórmico	27	32	37	45	55	92	gel	---	---
pH 2,6, 0,1% de ácido fórmico	27	30	34	38	42	53	89	gel	---
pH 2,3, sem ácido fórmico	----	30	33	38	43	58	131	gel	---
pH 2,1, sem ácido fórmico	----	29	31	34	37	45	69	115	gel

Exemplo 3. (Repetir o Exemplo 2, mas com processo de tratamento ácido, 12,5% de processo de ativos).

Um frasco de fundo redondo de 1 litro foi equipado com um agitador de topo, um condensador, sondas de pH e temperatura, uma bomba de seringa e um banho de água controlado com temperatura. O frasco foi carregado com 864,0 g de 13,4% de resina de resistência à umidade Kymene® 625LX (disponível da Hercules Incorporated, Wilmington, DE; 25,4% de sólidos totais, 192 cps e 47% em mol de azetidínio, diluído para 13,4%). A resina foi aquecida para 40,0° C e então 55,68 g de hidróxido de sódio aquoso a 25% (NaOH) foram adicionados durante 5 minutos com uma bomba de seringa. No final da alimentação de NaOH, o pH era 11,22 (medido a 40°C). Inicialmente, a viscosidade diminuiu. A viscosidade começou a aumentar após 21 minutos após o início da adição de NaOH. Após 57 minutos após o início da adição de NaOH, a viscosidade tinha aumentado a quantidade desejada e a reação foi resfriada de pH 10,57 para 2,4 (medido a 40°C) com 13, 53 g de ácido sulfúrico a 96%. Uma alíquota de 10,3 g foi removida para análise e a mistura de reação foi aquecida para 60°C durante 30 minutos (leitura do pH de 2,65 a 60°C). Após 30 minutos a 60°C, o pH foi diminuído de 2,90 para 2,60 (leitura do pH a 60°C) com 0,73 g de ácido sulfúrico a 96%. Após 60 minutos a 60°C, o pH era menor de a partir de 2,67 a 2,60 (leitura do pH a 60°C) com 0,45 g de ácido sulfúrico a 96%. Após 90

minutos a 60°C, o pH era menor de a partir de 2,69 a 2,60 (leitura do pH a 60°C) com 0,22 g de ácido sulfúrico a 96%. Após 120 minutos a 60°C, então a mistura de reação foi esfriada para 40°C dentro de 7 minutos e 25°C dentro de 24 minutos. O pH foi diminuído de 2,50 para 2,38 com 0,21 g de ácido sulfúrico a 96%. A resina tinha uma Viscosidade Brookfield de 37 cps (a 25°C), 14,8% de sólidos totais e 43% em mol de azetidínio. A uma porção da resina foi adicionado 0,1% em peso de ácido fórmico (peso seco de ácido fórmico para peso líquido de resina) e 200 ppm de sorbato de potássio. Estudos de envelhecimento a 25°C e 32°C (começando após 7 dias a 25°C) foram conduzidos (vide Tabela 3).

Tabela 3

Exemplo 3 (14,8%)	Dias de envelhecimento a 25°C, Viscosidade Brookfield (cps)											
Condições de estabilização	0	1	3	7	14	21	28	34	41	49	91	120
pH 2,4, sem ácido fórmico	37	35	34	33	30	29	29	27	28	34	38	51
pH 2,4, 0,1% de ácido fórmico	37	35	33	30	25	25	24	22	19	21	18	19
Exemplo 3 (14,8%)	Dias de envelhecimento a 32°C, Viscosidade Brookfield (cps)											
Condições de estabilização	0	7	14	21	27	34	42	48	54	62	78	---
pH 2,4, sem ácido fórmico	33	30	31	34	37	50	74	80	95	121	gel	---

Exemplo 4. (Repetir similar ao Exemplo 3 com Kymene 624 que tem razão de 0,975:1,0 de epi:amina).

Um frasco de fundo redondo de 1 litro foi equipado com um agitador de topo, um condensador, sondas de pH e temperatura, uma bomba de seringa e um banho de água controlado com temperatura. O frasco foi carregado com 650,0 g de 20,0% de resina de resistência à umidade Kymene® 624 (disponível da Hercules Incorporated, Wilmington, DE; Voreppe, fábrica da França, 21,0% de sólidos totais, 112 cps, pH 3,03 e 59% em mol de azetidínio, diluído para 20,0%). A resina foi aquecida para 40,0° C e então 58,24 g de hidróxido de sódio aquoso a 25% (NaOH) foram adicionados du-

rante 5 minutos com uma bomba de seringa. No final da alimentação de NaOH, o pH era 11,37 (medido a 40°C). Inicialmente, a viscosidade diminuiu. A viscosidade começou a aumentar após 15 minutos após o início da adição de NaOH. Após 20 minutos após o início da adição de NaOH, a viscosidade tinha aumentado a quantidade desejada e a reação foi resfriada de pH 11,2 para 2,2 (medido a 40°C) com 16,49 g de ácido sulfúrico a 96%. Uma alíquota de 11,3 g foi removida para análise e a mistura de reação foi aquecida para 60°C durante 30 minutos (leitura do pH de 2,48 a 60°C). Após 30 minutos a 60°C, o pH foi diminuído de 2,72 para 2,49 (leitura do pH a 60°C) com 0,58 g de ácido sulfúrico a 96%. Após 60 minutos a 60°C, o pH era menor de a partir de 2,63 a 2,49 (leitura do pH a 60°C) com 0,37 g de ácido sulfúrico a 96%. Após 90 minutos a 60°C, o pH era menor de a partir de 2,57 a 2,47 (leitura do pH a 60°C) com 0,25 g de ácido sulfúrico a 96%. Após 120 minutos a 60°C, então a mistura de reação foi esfriada para 40°C dentro de 5 minutos e 25°C dentro de 24 minutos. A resina tinha um pH e 2,31, uma Viscosidade Brookfield de 71 cps (a 25°C), 21,5% de sólidos totais e 52% em mol de azetidínio. A uma porção da resina foi adicionado 0,2% em peso de ácido fórmico (peso seco de ácido fórmico para peso líquido de resina) e 200 ppm de sorbato de potássio. A uma outra porção da resina foi adicionado ácido fórmico a 0,1% em peso e 200 ppm de sorbato de potássio. Uma outra porção da resina foi diluída para 14,5% de sólidos totais [Viscosidade Brookfield de 31 cps (a 25°C)] e 200 ppm de sorbato de potássio foram adicionados. Estudos de envelhecimento a 32°C foram conduzidos (vide Tabela 4).

25

**Tabela 4**

Exemplo 4	Dias de envelhecimento a 32°C, Viscosidade Brookfield (cps)													
Condições de estabilização	0	2	7	14	21	30	36	43	58	71	86	93	112	133
21,5%, 0,2% de ácido fórmico	71	60	40	38	43	48	55	70	116	212	gel	---	--	--
21,5%, 0,1% de ácido fórmico	71	61	45	51	72	120	216	gel	---	---	---	---	---	---
14,5% sem ácido fórmico	31	25	18	16	18	18	19	21	25	30	35	39	42	48

Exemplo 5. (Repetir o Exemplo 4, mas com mais base).

Um frasco de fundo redondo de 1 litro foi equipado com um agitador de topo, um condensador, sondas de pH e temperatura, uma bomba de seringa e um banho de água controlado com temperatura. O frasco foi

5 carregado com 650,0 g de 20,0% de resina de resistência à umidade Kymene® 624 (disponível da Hercules Incorporated, Wilmington, DE; Voreppe, fábrica da França, 21,0% de sólidos totais, 112 cps, pH 3,03 e 59% em mol de azetidínio, diluído para 20,0%). A resina foi aquecida para 40,0° C e então

10 66,5 g de hidróxido de sódio aquoso a 25% (NaOH) foram adicionados durante 5 minutos com uma bomba de seringa. No final da alimentação de NaOH, o pH era 11,64 (medido a 40°C). Inicialmente, a viscosidade diminuiu. A viscosidade começou a aumentar após 13 minutos após o início da adição de NaOH. Após 23 minutos após o início da adição de NaOH, a viscosidade tinha aumentado a quantidade desejada e a reação foi resfriada de pH

15 11,59 para 2,5 (medido a 40°C) com 18,07 g de ácido sulfúrico a 96%. Uma alíquota de 12,3 g foi removida para análise e a mistura de reação foi aquecida para 60°C durante 30 minutos (leitura do pH de 2,82 a 60°C, leitura do pH de 2,93 a 25°C). Após 30 minutos a 60°C, o pH foi diminuído de 3,11 para 2,53 (leitura do pH a 60°C) com 1,15 g de ácido sulfúrico a 96%. Após 60

20 minutos a 60°C, o pH era menor de a partir de 2,69 a 2,50 (leituras do pH a 60°C) com 0,49 g de ácido sulfúrico a 96%. Após 90 minutos a 60°C, o pH era menor de a partir de 2,58 a 2,50 (leitura do pH a 60°C) com 0,17 g de ácido sulfúrico a 96%. Após 120 minutos a 60°C, então a mistura de reação foi esfriada para 40°C dentro de 5 minutos e 25°C dentro de 20 minutos. A

25 resina tinha um pH de 2,4, uma Viscosidade Brookfield de 78 cps (a 25°C), 21,6% de sólidos totais e 51% em mol de azetidínio. A uma porção da resina foi adicionado 0,2% em peso de ácido fórmico (peso seco de ácido fórmico para peso líquido de resina) e 200 ppm de sorbato de potássio. A uma outra porção da resina foi adicionado ácido fórmico a 0,1% em peso e 200 ppm de sorbato de potássio. Uma outra porção da resina foi diluída para 14,5% de

30 sólidos totais [Viscosidade Brookfield de 32 cps (a 25°C)] e 200 ppm de sorbato de potássio foram adicionados. Estudos de envelhecimento a 32°C fo-

ram conduzidos (vide Tabela 5).

**Tabela 5**

Exemplo 5	Dias de envelhecimento a 32°C, Viscosidade Brookfield (cps)						
	0	4	7	15	21	28	35
Condições de estabilização							
21,5%, 0,2% de ácido fórmico	78	54	53	50	54	59	72
21,5%, 0,1% de ácido fórmico	78	58	63	68	86	123	199
14,5%, sem ácido fórmico	32	23	22	21	21	23	26

**Exemplo 6.** (Repetir o Exemplo 4, mas com menos base).

Um frasco de fundo redondo de 1 litro foi equipado com um agitador de topo, um condensador, sondas de pH e temperatura, uma bomba de seringa e um banho de água controlado com temperatura. O frasco foi carregado com 650,0 g de 20,0% de resina de resistência à umidade Kymene® 624 (disponível da Hercules Incorporated, Wilmington, DE; Voreppe, fábrica da França, 21,0% de sólidos totais, 112 cps, pH 3,03 e 59% em mol de azetidínio, diluída para 20,0%). A resina foi aquecida para 40,0° C e então 49,92 g de hidróxido de sódio aquoso a 25% (NaOH) foram adicionados durante 5 minutos com uma bomba de seringa. No final da alimentação de NaOH, o pH era 11,06 (medido a 40°C). Inicialmente, a viscosidade diminuiu. A viscosidade começou a aumentar após 9 minutos após o início da adição de NaOH. Após 14 minutos após o início da adição de NaOH, a viscosidade tinha aumentado a quantidade desejada e a reação foi resfriada de pH 10,67 para 2,3 (medido a 40°C) com 14,11 g de ácido sulfúrico a 96%. Uma alíquota de 12,4 g foi removida para análise e a mistura de reação foi aquecida para 60°C durante 30 minutos (leitura do pH de 2,71 a 60°C). O pH era menor de a partir de 2,71 a 2,44 (leituras do pH a 60°C, pH 2,44 a 60°C era 2,28 a 25°C) com 0,65 g de ácido sulfúrico a 96%. Após 30 minutos a 60°C, então o pH era menor de a partir de 2,73 a 2,52 (leituras de pH a 60°C, pH 2,52 a 60°C era 2,35 a 25°C) com 0,55 g de ácido sulfúrico a 96%. Após 60 minutos a 60°C, o pH era menor de a partir de 2,67 a 2,52 (leituras de pH a 60°C, pH 2,52 a 60°C era 2,34 a 25°C) com 0,37 g de ácido sulfúrico a 96%. Após 90 minutos a 60°C, o pH era menor de a partir de 2,63 a 2,52 (leitura

de pH a 60°C, pH 2,52 a 60°C era 2,33 a 25°C) com 0,26 g de ácido sulfúrico a 96%. Após 120 minutos a 60°C, a mistura de reação foi esfriada para 40°C dentro de 10 minutos e 25°C dentro de 20 minutos. A resina tinha um pH de 2,5, uma Viscosidade Brookfield de 88 cps (a 25°C) e 21,4% de sólidos totais. A uma porção da resina foi adicionado 0,1% em peso de ácido fórmico (peso seco de ácido fórmico versus peso líquido de resina) e 200 ppm de sorbato de potássio. Uma outra porção da resina foi diluída para 15,0% de sólidos totais [Viscosidade Brookfield de 40 cps (a 25°C)] e 200 ppm de sorbato de potássio foram adicionados. A uma porção da resina diluída foi adicionado 0,1% em peso de ácido fórmico. Estudos de envelhecimento a 32°C foram conduzidos (vide Tabela 6).

Tabela 6

Exemplo 6	Dias de envelhecimento a 32°C, Viscosidade Brookfield (cps)					
	0	2	7	14	22	43
Condições de estabilização						
21,4%,0,1% ácido fórmico	88	72	56	54	60	246
15,0%, sem ácido fórmico	40	33	27	24	24	27
15,0%, 0,1% de ácido fórmico	40	31	23	19	17	16

Exemplo 7. (Repetir similar ao Exemplo 4 com Kymene 624LX).

Um frasco de fundo redondo de 2 litros foi equipado com um agitador de topo, um condensador, sondas de pH e temperatura, uma bomba de seringa e um banho de água controlado com temperatura. O frasco foi carregado com 1300,0 g de 20,0% de resina de resistência à umidade Kymene® 624LX (disponível da Hercules Incorporated, Wilmington, DE; 21,1% de sólidos totais, 205 cps, pH 3,36 e 59% em mol de azetidínio, diluída para 20,0%). A resina foi aquecida para 40,0° C e então 116,48 g de hidróxido de sódio aquoso a 25% (NaOH) foram adicionados durante 5 minutos com uma bomba de seringa. No final da alimentação de NaOH, o pH era 11,39 (medido a 40,0°C). Inicialmente, a viscosidade diminuiu. A viscosidade começou a aumentar após 17 minutos após o início da adição de NaOH. Após 25 minutos após o início da adição de NaOH, a viscosidade tinha aumentado a quantidade desejada e a reação foi resfriada de pH 11,2 para 2,2 (medido a

40°C) com 31,16 g de ácido sulfúrico a 96%. Uma alíquota de 12,37 g foi removida para análise e a mistura de reação foi aquecida para 60°C (leitura do pH de 2,78 a 60°C). Quando a mistura de reação atingiu 60°C, o pH era menor de a partir de 2,78 a 2,43 (leituras do pH a 60°C, pH 2,43 a 60°C era 2,27 a 25°C) com 1,75 g de ácido sulfúrico a 96%. Após 30 minutos a 60°C, então o pH era menor de a partir de 2,68 a 2,49 (leituras de pH a 60°C, pH 2,49 a 60°C era 2,28 a 25°C) com 1,03 g de ácido sulfúrico a 96%. Após 60 minutos a 60°C, o pH era menor de a partir de 2,61 a 2,53 (leituras de pH a 60°C, pH 2,53 a 60°C era 2,36 a 25°C) com 0,48 g de ácido sulfúrico a 96%.

10 Após 90 minutos a 60°C, o pH era menor de a partir de 2,61 a 2,53 (leitura de pH a 60°C, pH 2,53 a 60°C era 2,37 a 25°C) com 0,51 g de ácido sulfúrico a 96%. Após 120 minutos a 60°C, a mistura de reação foi esfriada para 40°C dentro de 10 minutos e 25°C dentro de 23 minutos. A resina tinha um pH de 2,45 (a 25°C), uma Viscosidade Brookfield de 116 cps (a 25°C) e 21,4% de sólidos totais. A uma porção da resina foi adicionado 0,1% em peso de ácido fórmico (peso seco de ácido fórmico versus peso líquido de resina) e 200 ppm de sorbato de potássio. Uma outra porção da resina foi diluída para 15,0% de sólidos totais [Viscosidade Brookfield de 49 cps (a 25°C)] e 200 ppm de sorbato de potássio foram adicionados. Uma outra porção da

15 20 resina foi diluída para 15,0% de sólidos totais e 0,1% em peso de ácido fórmico e 200 ppm de sorbato de potássio foram adicionados. Estudos de envelhecimento a 32°C foram conduzidos (vide Tabela 7).

Tabela 7

Exemplo 7	Dias de envelhecimento a 32°C, Viscosidade Brookfield (cps)						
	0	2	10	29	51	70	93
Condições de estabilização	0	2	10	29	51	70	93
21,4%, 0,1% de ácido fórmico	116	91	81	199	gel	-	-
15,0%, sem ácido fórmico	49	40	34	39	105	gel	-
15,0%, 0,1% de ácido	49	38	29	23	25	29	36

25 Exemplo 8. (Repetir o Exemplo 7, exceto que com um pH maior para a estabilização ácida).

Um frasco de fundo redondo de 2 litros foi equipado com um agi-

tador de topo, um condensador, sondas de pH e temperatura, uma bomba de seringa e um banho de água controlado com temperatura. O frasco foi carregado com 1300,0 g de 20,0% de resina de resistência à umidade Kymene® 624 (disponível da Hercules Incorporated, Wilmington, DE; 21,1% de sólidos totais, 205 cps, pH 3,36 e 59% em mol de azetidínio, diluída para 20,0%). A resina foi aquecida para 40,0° C e então 116,48 g de hidróxido de sódio aquoso a 25% (NaOH) foram adicionados durante 5 minutos com uma bomba de seringa. No final da alimentação de NaOH, o pH era 11,35 (medido a 40,0°C). Inicialmente, a viscosidade diminuiu. A viscosidade começou a aumentar após 15 minutos após o início da adição de NaOH. Após 24 minutos após o início da adição de NaOH, a viscosidade tinha aumentado a quantidade desejada e a reação foi resfriada de pH 11,2 para 2,7 (medido a 40°C) com 29,82 g de ácido sulfúrico a 96%. Uma alíquota de 12,68 g foi removida para análise e a mistura de reação foi aquecida para 60°C (leitura do pH de 3,11 a 60°C). Quando a mistura de reação atingiu 60°C, o pH era menor de a partir de 3,11 a 2,70 (leituras do pH a 60°C, pH 2,70 a 60°C era 2,74 a 25°C) com 1,55 g de ácido sulfúrico a 96%. Após 30 minutos a 60°C, o pH era menor de a partir de 3,00 a 2,69 (leituras de pH a 60°C, pH 2,69 a 60°C era 2,67 a 25°C) com 1,19 g de ácido sulfúrico a 96%. Após 60 minutos a 60°C, o pH era menor de a partir de 2,88 a 2,67 (leituras de pH a 60°C, pH 2,67 a 60°C era 2,65 a 25°C) com 0,88 g de ácido sulfúrico a 96%. Após 90 minutos a 60°C, o pH era menor de a partir de 2,77 a 2,66 (leitura de pH a 60°C, pH 2,66 a 60°C era 2,63 a 25°C) com 0,48 g de ácido sulfúrico a 96%. Após 120 minutos a 60°C, a mistura de reação foi esfriada para 40°C dentro de 5 minutos e 25°C dentro de 30 minutos. A resina tinha um pH de 2,75 (a 25°C), uma Viscosidade Brookfield de 111 cps (a 25°C) e 21,4% de sólidos totais. A uma porção da resina foi adicionado 0,1% em peso de ácido fórmico (peso seco de ácido fórmico versus peso líquido de resina) e 200 ppm de sorbato de potássio. Uma outra porção da resina foi diluída para 15,0% de sólidos totais [Viscosidade Brookfield de 48 cps (a 25°C)] e 200 ppm de sorbato de potássio foram adicionados. Uma outra porção da resina foi diluída para 15,0% de sólidos totais e 0,1% em peso de ácido fórmico e

200 ppm de sorbato de potássio foram adicionados. Estudos de envelhecimento a 32°C foram conduzidos (vide Tabela 8).

Tabela 8

Exemplo 8	Dias de envelhecimento a 32°C, Viscosidade Brookfield (cps)						
	0	2	9	28	50	69	78
Condições de estabilização	0	2	9	28	50	69	78
21,4%, 0,1% de ácido fórmico	111	99	121	gel	--	----	---
15,0%, sem ácido fórmico	48	43	43	116	gel	----	--
15,0%, 0,1% de ácido fórmico	48	41	34	34	58	139	gel

Exemplo Comparativo 1. [relativo ao exemplo 1 (parte b) US 4.857.586]

5 Um frasco de fundo redondo de 1 litro foi equipado com um agitador de topo, um condensador, sondas de pH e temperatura e um banho de água controlado com temperatura. O frasco foi carregado com 700,0 g de 15,0% de resina de resistência à umidade Kymene® 624LX (disponível da Hercules Incorporated, Wilmington, DE; 21,1% de sólidos totais, 205 cps, pH 10 3,36 e 59% em mol de azetidínio, diluída para 15,0%). A resina foi aquecida para 45° C e então 28,74 g de hidróxido de sódio aquoso a 45% (NaOH) foram adicionados para dar pH 11,05 (pH medido a 47°C). A adição de NaOH aumentou a temperatura para o objetivo 47°C. A viscosidade foi monitorada. Após 20 minutos, a resina geleificou e foi descartada.

15 Este resultado é diferente do Exemplo 1 (parte b) U.S. 4.857.586 que indica um tempo de reação de 45 minutos para se obter a viscosidade desejada de 53 mPas.

Exemplo Comparativo 2. [relativo ao Exemplo 2 da U.S. 4.857.586]

20 Um frasco de fundo redondo de 1 litro foi equipado com um agitador de topo, um condensador, sondas de pH e temperatura e um banho de água controlado com temperatura. O frasco foi carregado com 700,0 g de 15,0% de resina de resistência à umidade Kymene® 624LX (disponível da Hercules Incorporated, Wilmington, DE; 21,1% de sólidos totais, 205 cps, pH 3,36 e 59% em mol de azetidínio, diluída para 15,0%). A resina foi aquecida 25 para 50° C e então 15,71 g de hidróxido de sódio aquoso a 45% (NaOH) foram adicionados. O pH foi mantido a 8,9-9,2 (pH medido a 50°C) através da

adição constante de NaOH. Após 4 minutos, a resina geleificou.

Este resultado é diferente do Exemplo 2 da U.S. 4.857.586 que indica um tempo de reação de 5 horas para se obter a viscosidade desejada de 40 mPas.

- 5 Exemplo Comparativo 3. (Comp. 2 a 40°C). [relativo ao Exemplo 2 da U.S. 4.857.586]

Um frasco de fundo redondo de 1 litro foi equipado com um agitador de topo, um condensador, sondas de pH e temperatura e um banho de água controlado com temperatura. O frasco foi carregado com 700,0 g de  
10 15,0% de resina de resistência à umidade Kymene® 624LX (disponível da Hercules Incorporated, Wilmington, DE; 21,1% de sólidos totais, 205 cps, pH 3,36 e 59% em mol de azetidínio, diluída para 15,0%). A resina foi aquecida para 40° C e então 16,01 g de hidróxido de sódio aquoso a 45% (NaOH) foram adicionados. O pH foi mantido a 8,9-9,2 (pH medido a 40°C) através da  
15 adição constante de NaOH. Após 5 minutos, a resina geleificou.

Este resultado é diferente do Exemplo 2 da U.S. 4.857.586 que indica um tempo de reação de 5 horas para se obter a viscosidade desejada de 40 mPas, mesmo quando a temperatura do tratamento era apenas 40°C.

- 20 Exemplo Comparativo 4. (resina de baixa viscosidade para tratamento de base) [relativo ao Exemplo 2 da U.S. 4.857.586]

Um frasco de fundo redondo de 1 litro foi equipado com um agitador de topo, um condensador, sondas de pH e temperatura e um banho de água controlado com temperatura. O frasco foi carregado com 700,0 g de  
25 15,0% de resina de resistência à umidade Kymene® 624LX (disponível da Hercules Incorporated, Wilmington, DE; 23,43% de sólidos totais, 56 cps, pH 3,65 e 54% em mol de azetidínio, diluída para 15,0%). A resina foi aquecida para 50° C e então 17,02 g de hidróxido de sódio aquoso a 45% (NaOH) foram adicionados. O pH foi mantido a 8,9-9,1 (pH medido a 50°C) através da  
adição constante de NaOH. A viscosidade foi monitorada. Após 20 minutos,  
30 a resina geleificou.

Este resultado é diferente do Exemplo 2 da U.S. 4.857.586 que indica um tempo de reação de 5 horas para se obter a viscosidade desejada

de 40 mPas, mesmo que uma resina de viscosidade baixa tenha sido usada para o tratamento de NaOH.

Exemplo Comparativo 5. (Comp. 4 em pH 11) [relativo ao Exemplo 2 da U.S. 4.857.586]

5 Um frasco de fundo redondo de 1 litro foi equipado com um agitador de topo, um condensador, sondas de pH e temperatura e um banho de água controlado com temperatura. O frasco foi carregado com 700,0 g de 15,0% de resina de resistência à umidade Kymene® 624LX (disponível da Hercules Incorporated, Wilmington, DE; 23,43% de sólidos totais, 56 cps, pH 10 3,65 e 54% em mol de azetidínio, diluída para 15,0%). A resina foi aquecida para 50° C e então 30,39 g de hidróxido de sódio aquoso a 45% (NaOH) foram adicionados para atingir pH 11,1. O pH foi mantido a 11,0-11,1 (pH medido a 50°C) através da adição constante de NaOH. A viscosidade foi monitorada. Após 20 minutos, a resina geleificou.

15 Exemplo Comparativo 6. (Comp. 4 em pH 11,5) [relativo ao Exemplo 2 da U.S. 4.857.586]

Um frasco de fundo redondo de 1 litro foi equipado com um agitador de topo, um condensador, sondas de pH e temperatura e um banho de água controlado com temperatura. O frasco foi carregado com 700,0 g de 20 15,0% de resina de resistência à umidade Kymene® 624LX (disponível da Hercules Incorporated, Wilmington, DE; 23,43% de sólidos totais, 56 cps, pH 3,65 e 54% em mol de azetidínio, diluída para 15,0%). A resina foi aquecida para 50° C e então 37,35 g de hidróxido de sódio aquoso a 45% (NaOH) foram adicionados para atingir o pH de 11,6. O pH caiu para 11,5 (pH medido 25 a 50°C) dentro de 20 minutos. A viscosidade foi monitorada. Após 20 minutos, a resina geleificada foi descartada.

Exemplo Comparativo 7 e Exemplos 9-12

As resinas analisadas nos Exemplos 9-12 foram fabricadas de acordo com o Exemplo 7, vide Tabela 9.

Tabela 9

Exemplo	Descrição	AZE (% em mol)	Porcentagem de ativos	AOX [% (p/p)]
Ex. Comp. 7	Kymene 624LX	58,4	20,3	0,34
Exemplo 9*	Presente invenção	54	12,5	0,11
Exemplo 10	Presente invenção	52,5	12,5	0,12
Exemplo 11	Presente invenção	53,6	12,5	0,12
Exemplo 12	Presente invenção	53	12,5	0,10

\*Exemplo 9 feito com Kymene 624LX no Exemplo Comparativo 7

Os Exemplos 9-12 demonstram que um nível alto de funcionalidade de azetidínio pode ser conseguido enquanto reduzindo o nível de AOX.

## REIVINDICAÇÕES

1. Processo para produção de uma composição compreendendo uma resina de poliamina-epihalohidrina que tem um nível baixo de espécies produtoras de CPD e boa estabilidade de gelação, caracterizado pelo fato de
- 5 que compreende as etapas:
- (A) preparação da resina com uma razão de epihalohidrina de menos do que cerca de 1,1:1,0;
- (B) tratamento de uma composição compreendendo uma resina de poliamina-epihalohidrina que inclui espécies formadoras de CPD com pelo me-
- 10 nos um agente básico, sob condições para pelo menos um de reduzir ou remover as espécies formadoras de CPD;
- (C) subsequente ao tratamento de base, tratamento da composição compreendendo uma resina de poliamina-epihalohidrina com pelo menos um agente ácido, sob condições para se obter uma composição de gelação es-
- 15 tável em armazenamento; e
- onde a composição de resina com gelação estável em armazenamento, de formação de CPD reduzida, produz menos do que cerca de 250 ppm de base seca de CPD, quando armazenada em pH 1 por 24 horas a 50°C e medida em 24 horas.
- 20 2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a razão de epihalohidrina:amina é menos do que cerca de 1,05:1,0.
3. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a razão de epihalohidrina:amina é menos do que cerca de
- 25 1,0:1,0.
4. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a resina de poliamina-epihalohidrina é uma resina de poliamino-poliâmida-epihalohidrina.
5. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo
- 30 fato de que a epihalohidrina é epiclorohidrina.
6. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o teor de azetidina da resina é maior do que 40% em mol.

7. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a composição de resina tem um teor de sólidos ativos de mais de 13%.

5 8. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a composição de resina tem um teor de sólidos ativos de mais de 15%.

9. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a temperatura da etapa (B) é cerca de 35°C a cerca de 55°C.

10 10. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o pH da etapa (B) está entre 10,5 a cerca de 12,5.

11. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o tempo para a etapa (B) é cerca de 10 minutos a cerca de 2 horas.

15 12. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o agente básico é selecionado de hidróxido de sódio, hidróxido de potássio e suas combinações.

13. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a temperatura da etapa (C) é pelo menos cerca de 35°C.

20 14. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o pH da etapa (C) está entre 1,0 e 4,0.

15. Processo de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que o pH da etapa (C) está entre 1,8 e 3,5.

25 16. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o valor do pH da etapa (C) é mantido no ou próximo do pH ácido de partida durante tratamento ácido através de adição periódica ou contínua do agente ácido.

17. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o agente ácido é um ácido contendo não-halogênio.

30 18. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o agente ácido é ácido sulfúrico.

19. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende ainda tratamento da resina ou antes ou subse-

quente às etapas (B) e (C), onde o tratamento adicional é através de troca iônica, separação de membrana, biodesalogenação ou absorção de carbono.

5 20. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a resina resultante tem um teor de AOX de menos do que 75% do valor inicial do teor de AOX na resina não-tratada em uma base de ativos igual.

10 21. Produto de papel, caracterizado pelo fato de que o produto de papel compreende a composição compreendendo uma resina de poliamina-epihalohidrina produzida pelo processo como definido na reivindicação 1.

## RESUMO

Patente de Invenção: **"PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE COMPOSIÇÃO COMPREENDENDO RESINA DE POLIAMINA-EPIHALOHIDRINA QUE TEM NÍVEL BAIXO DE ESPÉCIES PRODUTORAS DE CPD E BOA ESTABILIDADE DE GELAÇÃO, BEM COMO PRODUTO DE PAPEL COMPREENDENDO A REFERIDA COMPOSIÇÃO"**.

A presente invenção refere-se a um processo para tratamento de uma composição contendo uma resina de poliamina-epihalohidrina que tem um nível baixo de espécies produtoras de CPD e boa estabilidade de  
10 gelação. Uma resina de poliamina-epihalohidrina é preparada com uma razão de epihalohidrina:amina de menos do que cerca de 1,1:1,0. A resina é então submetida a um tratamento de base seguido por um tratamento ácido resultando em uma resina que tem boa estabilidade de gelação sob armazenamento e produz níveis baixos de CPD.